

ФОРМУВАННЯ МІКРОСТРУКТУРИ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ В ПРИСУТНОСТІ КОМПЛЕКСНИХ ХІМІЧНИХ ДОБАВОК

Сопов В.П., д.т.н., професор,
vsopov@ukr.net, ORCID: 0000-0002-1908-0421

Андрух С.Л., к.т.н., доцент,
sl_a@ukr.net, ORCID: 0000-0001-5041-885X
Сумський національний аграрний університет
Вул. Герасима Кондратьєва, 160, м. Суми 40000, Україна

Анотація. У статті експериментально визначені можливості технологічного регулювання параметрів мікроструктури цементного каменю та бетону за рахунок введення хімічних добавок різної природи. Грунтуючись на дослідженнях впливу хімічних добавок на процеси гідратації цементів і мікроструктуру цементного каменю, виконано порівняльну оцінку твердіння і пороутворення цементного каменю з прискорюючими, пластифікуючими та комплексними добавками.

Було досліджено вплив комплексних хімічних добавок на характер пороутворення при твердінні двох видів цементів: портландцементу ПЦ СЕМ І 42,5R і шлакопортландцементу ШПЦ СЕМ ІІ В-S 32,5 R, що відрізняються між собою мінеральним складом, вмістом шлаку і, як наслідок, швидкістю гідратації і характером структуроутворення.

Кількісна інформація про мікроструктуру цементного каменю та межі її регулювання під впливом внутрішніх та зовнішніх факторів дозволила сформулювати концепцію про можливості досягнення заданих властивостей бетону шляхом зміни відповідних параметрів мікропористості цементного каменю.

Ключові слова: цементний камінь, мікроструктура, мікропористість, хімічні добавки, структуроутворення, радіус пор, розподіл пор за розмірами.

Вступ. Процес пороутворення цементного каменю достатньо складний у зв'язку з наявністю двох структур, що формуються, розвиваються і взаємодіють між собою – гідросульфатоалюмінатної і гідросилікатної. Головну структуроутворюючу роль грають гідросилікати та гідроксид кальцію, які становлять основну масу новоутворень цементного каменю. Незважаючи на величезну морфологічну різноманітність інших гідратних новоутворень у цементному камені, їх вплив на певні фізико-механічні властивості носить детермінований характер і може бути прогнозованим заздалегідь. Основні властивості цементного каменю – міцність, проникність, морозостійкість та ін. визначаються ансамблем мікропор з відповідним розподілом їх за розмірами. Зміни розмірів пор в діапазоні від 2 до 100 нм можуть різко впливати на властивості цементного каменю і дозволяють, таким чином, керувати характером структуроутворення на стадії твердіння. Одним з важелів управління структуроутворенням цементного каменю є застосування хімічних і мінеральних добавок, які певним чином впливають на хід гідратації і твердіння цементного каменю.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Тенденції розвитку технології сучасних бетонів засновані на зростанні наукомісткості бетонознавства, яке, у свою чергу, у все більших обсягах залучає до своєї сфери закони та методи фізичної та колоїдної хімії, фізики та сучасних методів імітаційного та статистичного моделювання [1-2]. Високі показники міцності, щільності та довговічності забезпечуються на рівні мікроструктури бетонів за рахунок використання як найважливіших компонентів ефективних хімічних, мінеральних та комплексних добавок. При цьому стає можливим регулювати властивості бетону, змінюючи співвідношення капілярної і гелевої мікропористості в структурі цементного каменю і в контактній зоні з заповнювачем [3-4].

Наявність у цементному камені пор з розмірами в діапазоні 1...1000 нм, які частково або повністю заповнені рідкою фазою або пароповітряною сумішшю затрудняє їх дослідження, ще й внаслідок наявності гетерогенної взаємодії твердої, рідкої та газоподібної складової, різноманітності їх форми, анізотропності поропружних характеристик, а також можливих енергетичних змін на межі розділу фаз. Це потребує застосування різних методів дослідження порової структури в різних інтервалах розподілу пор за розмірами (рґутна порометрія, адсорбція азоту, термoporометрія та ін.) та обмежує методологічні можливості кількісної оцінки параметрів мікроструктури, що формується, дисперсності і міцності твердої фази цементного каменю, характеристик форм зв'язку і зміни показників фазових переходів порової рідини при температурних впливах або вологості, хімічної та ін. видів агресії [5-6].

Одним із ключових факторів для проєктування та виробництва бетонів з потрібними властивостями, підвищеною довговічністю та стійкістю до агресивних середовищ є мікроструктура цементного каменю [7]. На сьогодні практично основним способом регулювання властивостей бетонних сумішей і бетонів є використання хімічних і мінеральних добавок. Хімічні добавки дозволяють цілеспрямовано модифікувати мікроструктуру цементного каменю, що безпосередньо впливає на механічні властивості бетону – міцність на стиск, розтяг при згині, модуль пружності, опір деформаціям [8-11]. Зміна основних характеристик порової структури цементного каменю за допомогою хімічних добавок дозволяє суттєво впливати на довговічність бетону, оскільки її параметри (розмір пор, їх об'єм і розподіл за розмірами) визначають такі важливі властивості як газо- і водопроникність, морозостійкість, корозійна стійкість та ін. Таким чином, знання впливу хімічних добавок на мікроструктуру цементного каменю є фундаментальним для сучасної інженерії бетону. І це не просто «важливо», це є основою для інновацій та вирішення складних завдань у будівництві. Тому дослідження впливу хімічних добавок на властивості бетону, на характер формування його структури є найпопулярнішими в сучасному бетонознавстві.

Мета та завдання. Метою роботи є регулювання процесів структуроутворення цементного каменю в бетоні за даними термодинамічного аналізу фазових переходів порової рідини в обмежених об'ємах пор.

Задачами дослідження є:

- обґрунтування застосування методу диференціальної скануючої мікрокалориметрії для аналізу мікропористості і фазових перетворень у цементних системах, що твердіють;
- кількісна оцінка параметрів мікропористості та зміни їх у часі під час твердіння цементних систем.

Матеріали та методика дослідження. Було досліджено вплив хімічних добавок на характер пороутворення двох видів цементів: портландцементу ПЦ СЕМ I 42,5R і шлакопортландцементу ШПЦ СЕМ II B-S 32,5 R, що відрізняються між собою мінеральним складом, вмістом шлаку і, як наслідок, швидкістю гідратації і характером структуроутворення (табл. 1).

Було вивчено вплив кількох видів хімічних добавок: прискорювачів твердіння з катіонами натрію та калію, пластифікаторів (табл. 2) . Усі добавки відповідають вимогам ДСТУ Б В.2.7-65-97.

Із залученням апарату термодинаміки рівноважного стану та врахуванням явищ на межі розділу фаз здійснюється кількісна оцінка параметрів порової структури (розмір пор, об'єм пор, розподіл пор за розмірами, форма пор) на основі даних скануючої калориметрії [12]. При цьому вирішується комплекс завдань щодо визначення параметрів фазових переходів рідкої фази при заморожуванні пористих дисперсних матеріалів, оцінці енергетичного стану рідкої фази, ступеня перетворення при взаємодії в системах «тверде – рідина», оцінці впливу технологічних факторів та ефективності модифікування властивостей бетону хімічними добавками.

Диференціальна скануюча калориметрія ДСК входить до групи фізико-хімічних методів термічного аналізу, за допомогою яких визначаються енергетичні (ентальпійні) зміни досліджуваної речовини. Вони ґрунтуються на вимірі температури (диференціальний

термічний аналіз ДТА), мимовільних (калориметрія Кальве) або компенсуючих (ДСК) теплових потоків [13].

Таблиця 1 – Характеристики цементів

Показники		СЕМ І 42,5R	СЕМ ІІІ/В-S 32,5R
Фактична активність, МПа		52,0 (28 діб)	23,7 (7 діб)
Активність при пропарюванні, МПа		32,0	25,2
Тонина помелу цементу (пройшло крізь сито 008), %		91,0	91,0
Строки тужавлення, год-хв: – початок-кінець		3-20	1-50
		4-20	7-00
При дослідженнях на річковому піску: нормальна густота		28,0	28,1
Мінеральний склад, %	C ₃ S	57,48	50,0
	C ₂ S	21,36	30,0
	C ₃ A	7,57	3,8
	C ₄ AF	12,35	16,2

Таблиця 2 – Хімічні добавки

Назва	Хімічна формула	Нормативний документ
Поташ (карбонат калію)	K ₂ CO ₃	ДСТУ Б В.2.7-65-97
Карбонат натрію	Na ₂ CO ₃	ДСТУ Б В.2.7-65-97
Хлорид натрію	NaCl	ДСТУ Б В.2.7-65-97, ТУ 6-13-14-77
Хлорид калію	KCl	ДСТУ Б В.2.7-65-97, ТУ 6-13-14-77
Сульфат калію	K ₂ SO ₄	ДСТУ Б В.2.7-65-97, ТУ 38-10742-84
Сульфат натрію	Na ₂ SO ₄	ДСТУ Б В.2.7-65-97, ТУ 38-10742-84
ЛСТ	{C ₁₆ H ₁₅ O ₈ SNa}	ТУ 13-0281036-05
С-3	{C ₁₁ H ₇ O ₃ SNa} _n	ТУ 6-36-020429-625

Метод ДСК заснований на нагріванні (охолодженні) зразка і еталона із заданою швидкістю при збереженні їх однакових температур і вимірювання компенсуючого теплового потоку, що підтримує температуру зразка в межах заданої програми. Експериментальні криві є залежністю теплового потоку (мДж/с) або питомої теплоємності Ср (Дж/(г·К)) від температури. Компенсуючий тепловий потік прямо пропорційний до зміни внутрішньої енергії (ентальпії) зразка.

Метод термопорометрії [14] базується на термодинамічній залежності температури кристалізації порової води Т, К від радіусу пор R_n

$$R_n = 0,58 + 0,005(T_0 - T) - \frac{63,46}{T_0 - T},$$

де Т₀=273.15 К. Це надає можливість визначити розміри пор, в яких спостерігається фазовий перехід І роду (кристалізація порової рідини), площа пику, в свою чергу, дозволяє визначити об'єм рідини, яка здійснила фазовий перехід.

Результати досліджень. Процес пороутворення цементного каменю значно складніший ніж у мономінеральних в'язучих у зв'язку з наявністю двох структур, що розвиваються і взаємодіють одна з однією – гідросульфоалюмінатної та гідросилікатної. Головну структуроутворюючу роль грають гідросилікати та гідроксид кальцію, які становлять основну масу новоутворень цементного каменю. Незважаючи на величезну морфологічну різноманітність інших гідратних новоутворень у затверділому цементному камені їх вплив на

певні фізико-механічні властивості носить детермінований характер і може бути заздалегідь спрогнозовано. Основні властивості цементного каменю – міцність, проникність, морозостійкість та ін. Визначаються ансамблем мікропор з відповідним розподілом їх за розмірами. Зміни розмірів пор в діапазоні від 2 до 100 нм можуть різко змінювати властивості цементного каменю і дозволяють, таким чином, керувати характером структуроутворення на стадії твердіння. Одним із важелів управління структуроутворенням цементного каменю є застосування хімічних та мінеральних добавок.

Твердіння досліджуваних цементів протягом 1 доби супроводжується формуванням порової структури з двома областями розподілу мікропор за розмірами, характерними для гелевих та капілярних мікропор. Для портландцементу в діапазоні 2,2...22 нм з максимумами розподілу пір при 2,36; 2,45 та 14,6 нм. Для шлакопортландцементу область розподілу мікропор звужується до діапазону 3,1...6,6 нм з максимумами при 3,4; 3,7 та 6,3 нм (рис. 1а). При цьому об'єм мікропор збільшується в 1,3 рази порівняно з портландцементом (рис. 1б) і становить 0,46 см³/г. Це зумовлено більш повільним зв'язуванням води замішування при гідратації ШПЦ, утворенням гідрогеленіту та гідрогранатів, а також гідросилікатів кальцію меншої основності, ніж при твердінні портландцементу. Наслідком є зменшення розмірів капілярних мікропор і утворення низькощільних LD C-S-H з пористістю в діапазоні 3,1...4,2 нм (рис. 1а).

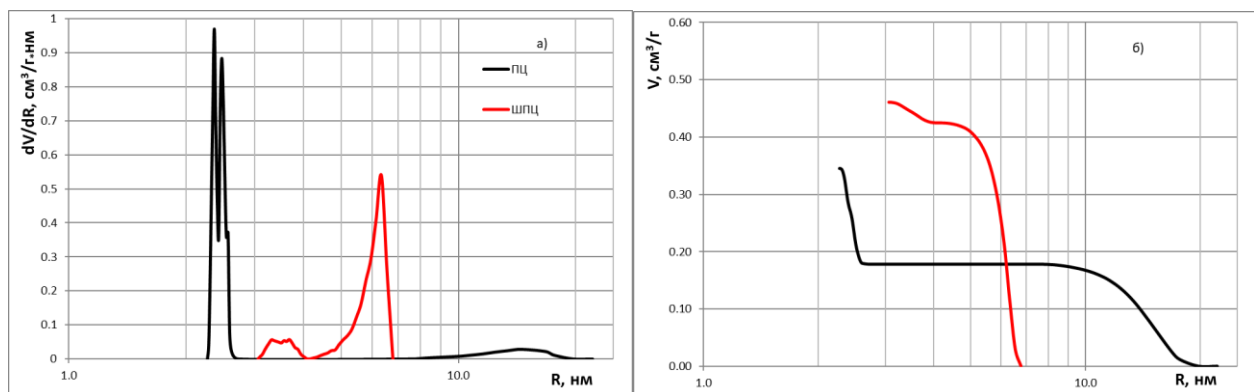


Рис. 1. Вплив виду цементу на мікропористість цементного каменю:
а) розподіл пор за розмірами; б) сумарний об'єм пор;

Гелева мікропористість у ШПЦ становить лише 7,6% загальної пористості, аналогічний показник у ПЦ – 47%. Отже, кількість гідросилікатів кальцію, що утворилися, у складі цементного каменю на 40% більше, ніж у ШПЦ за один і той же час твердіння.

У комплексних добавках кожен із компонентів доповнює один одного, відрізняється характером впливу на формування структури цементного каміню. Так, дія прискорювачів твердіння пов'язана з підвищенням розчинності основних мінералів цементного каменю за рахунок зміни іонної сили розчину та прискорення кристалізації нових фаз. Катіони солей натрію сприяють підвищенню лужності середовища і надають каталітичну дію на гідратацію силікатів кальцію. Адсорбційний механізм дії ЛСТ та С-3 визначає зниження поверхневого натягу на межі розділу фаз, вивільнення іммобілізованої води тощо, що зрештою призводить до пластифікації сумішей. Вплив комплексних добавок складніше у зв'язку з накладенням різних механізмів дії компонентів.

Для підвищення ефективності модифікації цементного каменю необхідні подальші дослідження щодо виявлення кількісного взаємозв'язку між складом комплексної добавки та властивостями бетону. Багатокомпонентність складу добавки та пов'язане з цим ускладнення процесів структуроутворення об'єктивно призводить до підвищення складності складу добавок як об'єкта аналізу та оптимізації. Вплив таких хімічних добавок на формування мікропористості цементного каменю розглядався на прикладі сульфатів, карбонатів, хлоридів натрію та калію як прискорювачів твердіння та добавок пластифікаторів ЛСТ та С-3. Встановлення закономірностей спрямованого регулювання параметрів цементних систем на мікрорівні є основною умовою одержання бетонів із заданими технічними властивостями.

При твердінні портландцементу протягом 1 доби у присутності С-3 (рис. 2) формуються дві області розподілу мікропор за розмірами в інтервалі 4,6...9 нм. Співвідношення гелевих та капілярних мікропор у цементному камені у цьому віці становить відповідно 12 та 88% від загального об'єму.

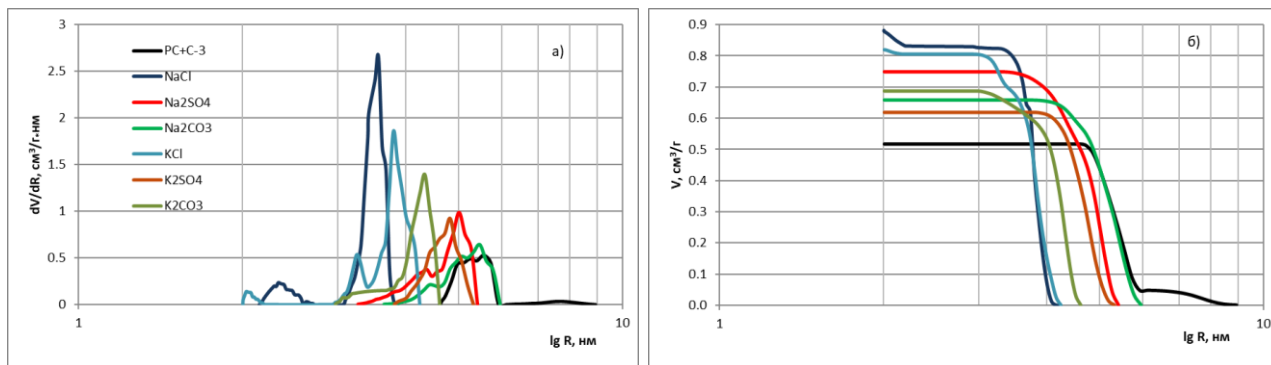


Рис. 2. Вплив комплексних добавок на основі С-3 на мікропористість (ПЦ, 1 доба)
а) розподіл пор за розмірами; б) сумарний об'єм пор

При твердінні портландцементу з комплексними добавками на основі ЛСТ характерно зниження сумарного об'єму мікропор при введенні прискорювачів (рис. 3). При цьому відсотковий вміст капілярних мікропор становить від 70% (сульфати натрію і калію, хлорид натрію) до 85% (карбонат калію). У поєднанні з поташом ЛСТ є найефективнішим сповільнювачем на ранніх стадіях твердіння. Співвідношення гелевих та капілярних мікропор у контрольному зразку – 69 та 31% відповідно. У зразка з КСІ вміст капілярних мікропор становить лише 5%, а в присутності карбонату натрію вони взагалі відсутні.

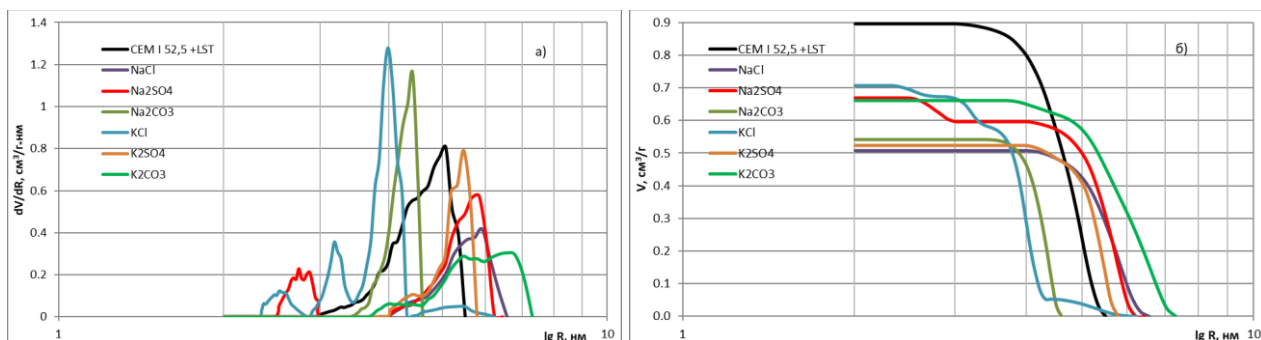


Рис. 3. Вплив комплексних добавок на основі ЛСТ на мікропористість (ПЦ, 1 доба)
а) розподіл пор за розмірами; б) сумарний об'єм пор

При твердінні шлакопортландцементу з комплексними добавками на основі С-3 чітко видно роль аніонної складової прискорювачів (рис. 4). Найкращий синергетичний ефект мають добавки солей калію, що сприяють формуванню мікропористості з мінімальним обсягом. При цьому мікропори всіх зразків розподілені у вузькому діапазоні від 3 до 5,2 нм.

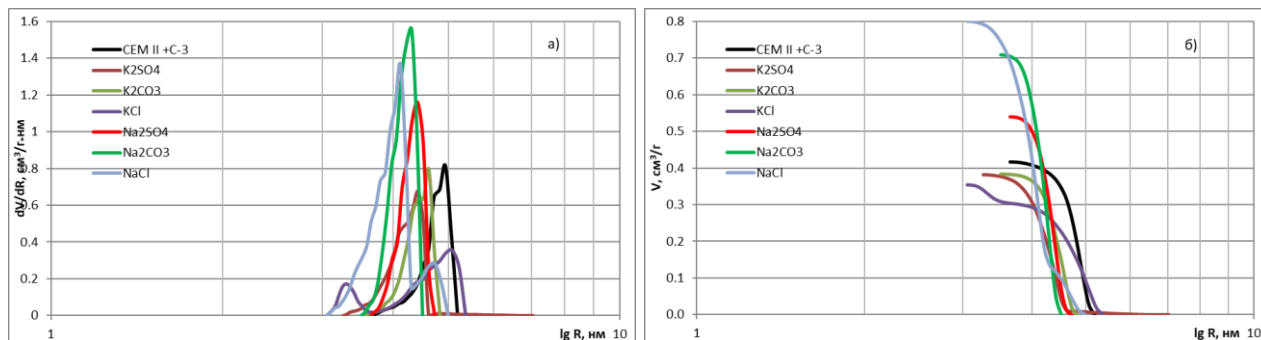


Рис. 4. Вплив комплексних добавок на основі С-3 на мікропористість (ШПЦ, 1 доба)
а) розподіл пор за розмірами; б) сумарний об'єм пор

Для шлакопортландцементу з комплексними добавками на основі ЛСТ не спостерігається чітких закономірностей структуроутворення (рис. 5).

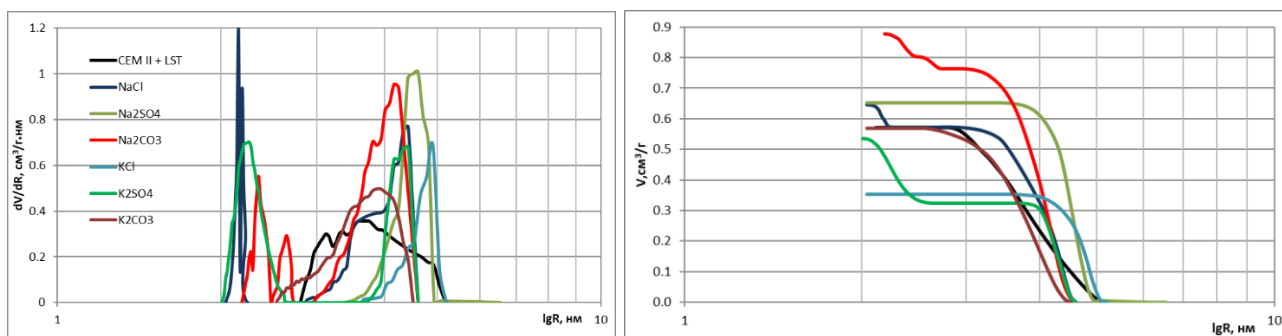


Рис. 5. Вплив комплексних добавок на основі ЛСТ на мікропористість (ШПЦ, 1 доба)
а) розподіл пор за розмірами; б) сумарний об'єм пор

Область розподілу розширюється від 2 до 55 нм. Добавки NaCl, K₂SO₄ та Na₂CO₃ сприяють формуванню високощільних гідросилікатів кальцію з характерними розмірами гелевих мікропор.

Співвідношення гелевих і капілярних пір дозволило визначити коефіцієнт ефективності $K_{\text{еф}}$ у вигляді відношення динамічних мікроструктурних індексів:

$$K_{\text{еф}} = -\lg \left(\frac{|V_{\text{кап1}} - V_{\text{гел1}}|}{V_{\text{заг1}}} \cdot \frac{V_{\text{заг0}}}{|V_{\text{кап0}} - V_{\text{гел0}}|} \right), \quad (1)$$

де $V_{\text{гел}}$ – об'єм гелевих пор; $V_{\text{кап}}$ – об'єм капілярних пор, $V_{\text{заг}}$ – сумарний об'єм пор, індекс 1 відповідає цементу з добавками, 0 – без добавки.

Ефективність комплексних добавок визначається поєднанням пластифікатора та прискорювача. Як показали наші дослідження, для комплексних добавок на основі ЛСТ найбільш ефективним для портландцементу є хлорид калію, для шлакопортландцементу – хлорид натрію (рис. 6).

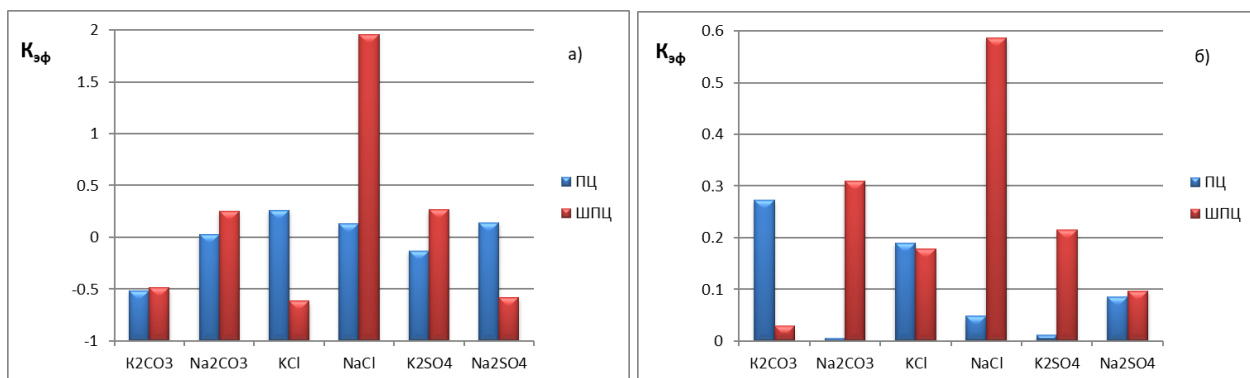


Рис. 6. Ефективність комплексних добавок на основі а) ЛСТ; б) С-3

Для комплексних добавок на основі С-3 хлорид натрію також є найбільш ефективним для шлакопортландцементу з точки зору структуроутворення цементного каменю. Для портландцементу поєднання С-3 з карбонатом калію є найбільш ефективним варіантом комплексної добавки.

Хлориди є ефективними прискорювачами гідратації цементу. Вони підвищують концентрацію іонів у поровій рідині, сприяючи швидкому розчиненню C_3S та C_3A , що призводить до швидшого утворення С-С-Н гелю та еtringіту. Дослідження [15] показують, що прискорювачі можуть спочатку утворювати більш «відкриту» або нерегулярну структуру через швидке формування гідратів, але одночасне використання пластифікатора (який знижує В/Ц та покращує дисперсію) може компенсувати цей ефект, ведучи до утворення більш рафінованої та щільної пористості, що корелюється з отриманими нами даними.

Висновки. Виконані дослідження є важливим кроком у розумінні впливу комплексних хімічних добавок на мікроструктуру цементного каменю. Зокрема, висновок про досягнення

мінімального радіусу пор та оптимального співвідношення гелевих і капілярних пор за допомогою комбінації пластифікатора та прискорювача, а також пропозиція коефіцієнта K_{ef} як мікроструктурного індексу, відкривають широкі перспективи для подальших досліджень.

Варто глибше дослідити специфічні механізми їхньої взаємодії з різними мінералами цементу (аліт, беліт, C_3A , C_4AF) у присутності пластифікаторів, детальніше вивчити, як саме ці комплексні добавки впливають на формування, щільність та внутрішню структуру С-С-Н гелю – основного компонента, що визначає міцність бетону.

Література:

1. Mahmoud S. Sayed Ahmed Statistical Modelling and Prediction of Compressive Strength of Concrete. *Concrete Research Letter*. 2012. Vol. 3(2). Pp. 452-458. <https://www.researchgate.net/publication/233415183>
2. Computational Modelling of Concrete and Concrete Structures – Meschke, Pichler & Rots (Eds), EURO-C 2022 conference (Vienna, Austria, 23-26 May 2022). 2022. 767 p. <https://library.oapen.org/bitstream/id/5ee90490-2d47-45fa-918f-3ff6dedacbd2/9781000644715.pdf>
3. Hilal A. A. Microstructure of Concrete. High Performance Concrete Technology and Application. InTech, Oct. 05, 2016. <http://dx.doi.org/10.5772/64574>.
4. Jennings H.M. A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste. *Cement and Concrete Research*. 2000. 30(1). pp.101-116. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00209-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00209-4)
5. Aligizaki K. K. Pore Structure of Cement-Based Materials. Testing, interpretation and requirements. New York: Taylor & Francis, 2006. 348 p. https://api.pageplace.de/preview/DT0400.9781482271959_A38165198/preview-9781482271959_A38165198.pdf
6. Jianzhuang Xiao, Zhenyuan Lv, Zhenhua Duan, Ch. Zhang Pore structure characteristics modulation and its effect on concrete properties. A review. *Construction and Building Materials*. 2023. 397(10):132430. <https://www.researchgate.net/publication/373588522>
7. Plank J., Sakai E., Miao C.W., Yu C., Hong J.X. Chemical admixtures – Chemistry, applications and their impact on concrete microstructure and durability. *Cement and Concrete Research*, Vol. 78. Part A. 2015. Pp. 81-99. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.05.016>.
8. Tuskaeva Z., Karyayev S. Influence of various additives on properties of concrete. TPACEE-2019, E3S Web of Conferences. (2020). 164 14007. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202016414007>
9. Kujawa W., Tarach I., Olewnik-Kruszkowska E., Rudawska A. Effect of Polymer Additives on the Microstructure and Mechanical Properties of Self-Leveling Rubberised Concrete. *Materials*. 2022, 15(1). 249. <https://doi.org/10.3390/ma15010249>
10. Asatov N. Concrete structure with complex additives. IOP Conference Series Materials Science and Engineering. 2021. 1030: 012014. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1030/1/012014>
11. Sopov V., Pershina L., Butskaya L., Latores E., Makarenko O. The role of chemical admixtures in the formation of the structure of cement stone. Transbud-2017. MATEC Web of Conferences. 2017. 116. 01018. <https://doi.org/10.1051/MATECCONF/201711601018>
12. Sobhanipour P., Cheraghib R., Volinsky A. A. Thermoporometry study of coagulation bath temperature effect on polyacrylonitrile fibers morphology. *Thermochimica Acta*. 2011. No 518. pp.101–106. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.02.015>
13. Usharov-Marshak A.V., Sopov V.P. Thermoporometry of cement stone. Colloidal journal, 1994. v.56. no.4. pp. 600-603. https://www.researchgate.net/publication/293212305_Thermoporosimetry_of_cement_stone
14. Hemminger W., Höhne G., Flammersheim H.-J. Differential Scanning Calorimetry. Second Edition. Springer, 2003. 300 p.
15. Simedru, A.F.; Cadar, O., Becze, A., Simedru, D. Restructuring the Basic Design of Several Accelerator-Based Concrete Mixes by Integrating Superplasticizers. *Materials* 2024, 17, 5582. <https://doi.org/10.3390/ma17225582>

References

1. Mahmoud S. Sayed Ahmed Statistical Modelling and Prediction of Compressive Strength of Concrete. *Concrete Research Letter*. 2012. Vol. 3(2). Pp. 452-458. <https://www.researchgate.net/publication/233415183>
2. Computational Modelling of Concrete and Concrete Structures – Meschke, Pichler & Rots (Eds), EURO-C 2022 conference (Vienna, Austria, 23-26 May 2022). 2022. 767 p. <https://library.oapen.org/bitstream/id/5ee90490-2d47-45fa-918f-3ff6dedacbd2/9781000644715.pdf>
3. Hilal A. A. Microstructure of Concrete. High Performance Concrete Technology and Application. InTech, Oct. 05, 2016. <http://dx.doi.org/10.5772/64574>.
4. Jennings H.M. A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste. *Cement and Concrete Research*. 2000. 30(1). pp.101-116. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00209-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00209-4)
5. Aligizaki K. K. Pore Structure of Cement-Based Materials. Testing, interpretation and requirements. New York: Taylor & Francis, 2006. 348 p. https://api.pageplace.de/preview/DT0400.9781482271959_A38165198/preview-9781482271959_A38165198.pdf
6. Jianzhuang Xiao, Zhenyuan Lv, Zhenhua Duan, Ch. Zhang Pore structure characteristics modulation and its effect on concrete properties. A review. *Construction and Building Materials*. 2023. 397(10):132430. <https://www.researchgate.net/publication/373588522>
7. Plank J., Sakai E., Miao C.W., Yu C., Hong J.X. Chemical admixtures – Chemistry, applications and their impact on concrete microstructure and durability. *Cement and Concrete Research*, Vol. 78. Part A. 2015. Pp. 81-99. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.05.016>.
8. Tuskaeva Z., KaryaeV S. Influence of various additives on properties of concrete. TPACEE-2019, E3S Web of Conferences. (2020). 164 14007. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202016414007>
9. Kujawa W., Tarach I., Olewnik-Kruszkowska E., Rudawska A. Effect of Polymer Additives on the Microstructure and Mechanical Properties of Self-Leveling Rubberised Concrete. *Materials*. 2022, 15(1). 249. <https://doi.org/10.3390/ma15010249>
10. Asatov N. Concrete structure with complex additives. IOP Conference Series Materials Science and Engineering. 2021. 1030: 012014. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1030/1/012014>
11. Sopov V., Pershina L., Butskaya L., Latores E., Makarenko O. The role of chemical admixtures in the formation of the structure of cement stone. Transbud-2017. MATEC Web of Conferences. 2017. 116. 01018. <https://doi.org/10.1051/MATECCONF/201711601018>
12. Sobhanipour P., Cheraghib R., Volinsky A. A. Thermoporometry study of coagulation bath temperature effect on polyacrylonitrile fibers morphology. *Thermochimica Acta*. 2011. No 518. pp.101–106. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.02.015>
13. UsheroV-Marshak A.V., Sopov V.P. Thermoporometry of cement stone. Colloidal journal, 1994. v.56. no.4. pp. 600-603. https://www.researchgate.net/publication/293212305_Thermoporosimetry_of_cement_stone
14. Hemminger W., Höhne G., Flammersheim H.-J. Differential Scanning Calorimetry. Second Edition. Springer, 2003. 300 p.
15. Simedru, A.F.; Cadar, O., Becze, A., Simedru, D. Restructuring the Basic Design of Several Accelerator-Based Concrete Mixes by Integrating Superplasticizers. *Materials* 2024, 17, 5582. <https://doi.org/10.3390/ma17225582>

FORMATION OF CEMENT STONE MICROSTRUCTURE IN THE PRESENCE OF COMPLEX CHEMICAL ADMIXTURES

Sopov V.P., Dr.Sc. (Eng.), Professor,
vsopov@ukr.net, ORCID: 0000-0002-1908-0421

Andrukh S.L., PhD (Eng.), Associate Professor,
sl_a@ukr.net, ORCID: 0000-0001-5041-885X

Sumy National Agrarian University
160 Gerasima Kondratieva Str., Sumy 40000, Ukraine

Abstract. This article experimentally investigates the possibilities of technological regulation of cement stone and concrete microstructure parameters through the introduction of chemical admixtures of various natures. Based on studies concerning the influence of chemical admixtures on cement hydration processes and cement stone microstructure, a comparative evaluation of the hardening and pore formation of cement stone with accelerating, plasticizing, and complex admixtures was performed.

Specifically, the study focused on the impact of complex chemical admixtures, including a superplasticizer like C-3 (likely a naphthalene sulfonate-based type) and LST (lignosulfonate) combined with chloride accelerators such as NaCl or KCl, on the pore formation characteristics during the hardening of two types of cement: Portland cement PC CEM I 42.5R and slag Portland cement SPC CEM II B-S 32.5 R. These cements differ in their mineral composition, slag content, and consequently, their hydration rate and structure formation.

It was established that cement stone, whose porosity is characterized by a minimal pore radius and an optimal ratio between the volumes of gel pores and capillary pores, can be achieved through the complex application of an accelerator and a plasticizer. The synergistic effect of the superplasticizer reducing the water-cement ratio and improving particle dispersion, alongside the chloride accelerator speeding up early hydration, contributes to this refined pore structure.

Furthermore, a novel approach for evaluating the effectiveness of modifying the cement stone structure is proposed using the coefficient K_{ef} , defined as the ratio between the volumes of gel pores and capillary pores (ratio of dynamic microstructural indices). This quantitative information regarding the cement stone's microstructure and the limits of its regulation under the influence of internal and external factors allowed for the formulation of a concept regarding the possibilities of achieving specified concrete properties by modifying the corresponding parameters of the cement stone's microporosity.

Keywords: cement stone, microstructure, microporosity, chemical admixtures, structure formation, pore radius, pore size distribution.